

활성화 반응 증발법에 의한 Al_2O_3 박막 형성

朴用勳 · 崔載夏

충북대학교 재료공학과

Formation of Al_2O_3 Film by Activated Reactive Evaporation Method

Yong-Gwon Park and Jae-Ha Choi

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju, Chungbuk, 361-763, Korea

Abstract In this work, an ultra-high vacuum activated reactive evaporation equipment was built. With reaction of Al and oxygen plasma, Al_2O_3 was deposited on the surface of etched Al foil. The chamber was evacuated down to 2×10^{-7} torr initially. The Ar and O_2 gas introduced into the chamber to maintain 5×10^{-5} torr during deposition. Ar gas prevents recombining of the ionized oxygen. Evaporation was maintained by electron beam evaporator continuously. Heating filament and electrode were used in order to generate plasma. The substrate bias of -300V was introduced to accelerate deposition of evaporated Al atoms. The composition and morphology of deposited Al_2O_3 films were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and atomic force microscopy (AFM), respectively. The Al oxide was formed on the surface of etched Al foil. According to AFM results, the surface morphology of Al_2O_3 film indicates uniform feature. Dielectric characteristic was measured as a function of frequency. Measured withstanding voltage and capacitance were 52V and $24 \mu F/cm^2$, respectively. The obtained Al_2O_3 film shows clean condition without contaminants, which could be adapted to capacitor production.

(Received June 27, 2001)

Key words: Al_2O_3 film, Activated Reactive Evaporation Method, x-ray photoelectron spectroscopy

1. 서 론

Al_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 등과 같은 금속 산화막 유전체는 반도체 소자의 절연성 산화물에서 광학적 코팅에 이르기까지 매우 다양하게 적용되고 있으며 특히 Al_2O_3 박막은 우수한 유전체적·화학적·광학적 특성 때문에 커패시터 뿐만 아니라 코팅 물질로도 폭넓게 쓰인다[1,2].

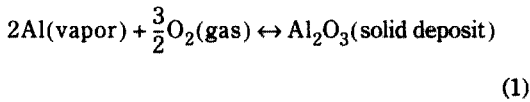
커패시터 중에서는 알루미늄 전해 커패시터가 가장 널리 응용되고 있으며, 그 재료로 쓰이는 전극용 박은 약 50~100 μm 의 평평한 알루미늄박인데, 표면적을 확대시키기 위해 전기·화학적 부식을 한다. 부식 후 음극용 박은 그대로 사용하지만 양극용 박은 전해액 중의 양극 산화법을 이용하여 표면에 산화 알루미늄 피막을 형성시켜야 한다. 즉 알루미늄을 ammonium adequate 용액에서 전해하면 $\gamma-Al_2O_3$ 의 특성을 갖는 산화 알루미늄을 형성시킬 수 있다. 산화 알루미늄 피막을 형성하는 방법으로는 전기·화학적 방식(ECM)외에도 chemical vapor deposition(CVD), physical vapor deposition(PVD)이 있다.

비교적 간단한 PVD는 반응 이온 도금법(reactive

ion plating)[3]과 이온 도움 증착법(ion assisted deposition, IAD)[4] 그리고 이온빔 스퍼터링(ion beam sputtering, IBS)[5] 등이 있으며[6], 이중 반응 이온 도금법은 안정된 증착이 가능 하지만 증발 물질이 금속이나 전도성 물질이어야 하고, 이온 도금법은 반응 이온 도금법과 같은 특징을 가지지만 증착속도가 반응 이온 도금법에 비해 느리다. 이온빔 스퍼터링은 필름 특성들이 다른 것들보다 좋지만 증착률이 매우 낮다. 결국 증착법의 선택은 증착속도에 좌우된다. 빠른 증착은 두꺼운 코팅이나 경제적으로 높은 생산성이 필요한 부분에서 사용되고 느린 증착은 얇은 필름의 제조에 적용된다.

본 연구에서는 활성화 반응 증발법(activated reactive evaporation, ARE)을 이용하여 알루미늄 산화막을 증착하였다. Al_2O_3 나 TiC와 같은 고용점 화합물은 증발 시에 장시간 정상상태 유지가 어려우므로 작동상 문제가 될 수 있고, 화합물의 부분적인 분리에 의해서 산소 농도가 불균일한 산화막의 생성가능성을 고려하여 선택하였다. 활성화 반응 증발법에서는 금속 원자가 전자선

(electron beam)에 의해 증발되고 증발된 금속원자는 필라멘트와 전극(electrode)사이에서 전자의 방출과 가속에 의해 이온화된 플라즈마와 결합해서 기판에 신속하게 증착된다. 결과적으로 금속재료와 다른 원소의 화합물을 높은 증착률로 증착하는 방법으로서 적합하다[7].



본 연구에서는 활성화 반응 증발법을 이용하여 산업용 부식박에 Al₂O₃를 증착하여 산화필름을 제작하고 각 원소의 화학 결합상태 및 형태를 조사하였으며, Al과 산소의 분압비에 따른 유전용량, 내전압 및 진동수 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

활성화 반응증발장치(activated reactive evaporator)의 구성도를 Fig. 1에서 나타내었으며, 여기서 챔버의 재질은 SUS304로서 세 부분으로 구분된다. 아래쪽에는 Al을 증발시키기 위한 electron beam evaporator가 있고, 중간에서 반응 기체를 이온화시키기 위한 텅스텐 필라멘트와 전극, 그리고 위쪽에 Al 부식박을 고정시킬 수 있는 기판이 장착되어 있다. 본 연구에서 사용된 기판(substrate)은 실제 용량의 비교를 위해서 산업용 알루미늄 부식박(넓이 5 cm×10 cm, 두께 90 μm)을 사용하였으며 초기 진공도인 base pressure는 2×10⁻⁷

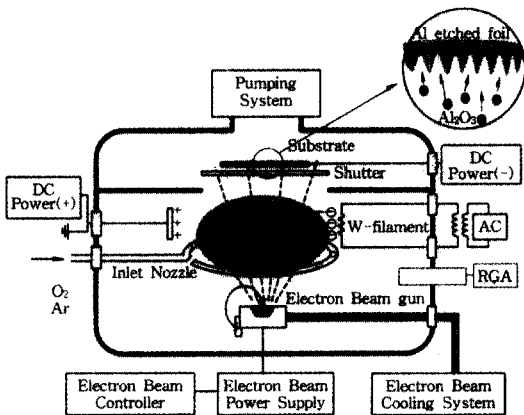


Fig. 1. Diagram of activated reactive evaporation(ARE) equipment.

torr로 다른 기체에 의한 오염을 최소화하였다. 미세한 가스 밸브 조절기를 달아 주입 기체인 O₂와 Ar의 비율을 조절할 수 있게 하였고, 기체 주입시 working pressure를 5×10⁻⁵ torr이 되도록 하였다. 이때 주입된 Ar은 이온화된 O₂의 재결합을 방해하며 전자를 방출시키기 위한 필라멘트 전압과 전류는 각각 19 V, 24 A이었고, 전자 가속을 위한 전극의 전압은 1 kV를 유지시켰고 플라즈마 발생시 최대 6 mA의 전류가 측정되었다. 전자선속 증발기로 알루미늄을 일정하게 증발시키고, 증발된 알루미늄 입자는 O₂ 플라즈마와 반응하여 기판에 증착 되도록 하였으며 이때 증발된 알루미늄 입자가 기판 쪽으로 가속되도록 -300 V의 기판 전압을 걸어주었다.

제작된 필름 표면의 원소 구성비와 각 원소의 화학 결합 상태 및 형태를 관찰하기 위하여 X-ray Photoelectrons Spectroscopy(XPS)[8]과 Atomic Force Microscopy(AFM)[9]를 사용하였다. 이밖에 Residual Gas Analyzer(RGA)로 Ar과 O₂ 분압비 조절에 따른 시간별 분압의 변화량과 유전용량, 내전압, 진동수 특성을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 XPS를 이용하여 분석한 결과이며 XPS 분석전에 표면의 오염물질을 제거하기 위하여 Ar⁺ 이온건을 이용하여 박막의 표면을 충분히 스퍼터링 하였다. 시료 표면의 full range 분석결과를 (a)에 나타내었고, (b)와 (c)는 각각 본 재료 및 참고문헌에서 인용한 narrow scan 데이터로서 Al₂O₃의 결합에너지(binding energy) 영역을 관찰한 결과이다. (a)에서는 Al 2s(119.4 eV), Al 2p(74.7 eV), O 1s(531.2 eV) 전자가 검출되어 있고 그 외의 peak가 존재하지 않는 것으로 보아 오염 물질이 거의 없다고 판단된다. Narrow scan결과인 (b)에서는 결합에너지를 가진 peak로 보아 Al₂O₃의 결합에너지와 정확히 일치하므로 시료 표면에 Al₂O₃가 증착 되었다는 것을 알 수 있다. Al과 O₂가 완전히 결합하지 못한 경우에는 (c)에서 처럼 72.9 eV의 Al peak가 오른쪽에 부수적으로 나타나므로, 단일 peak가 관찰된 본 시료는 Al₂O₃가 균일하게 증착되었음을 의미한다[10].

앞에서도 언급했듯이 본 조건에서 Al₂O₃는 다음과 같은 반응으로 형성된다고 볼 수 있다.

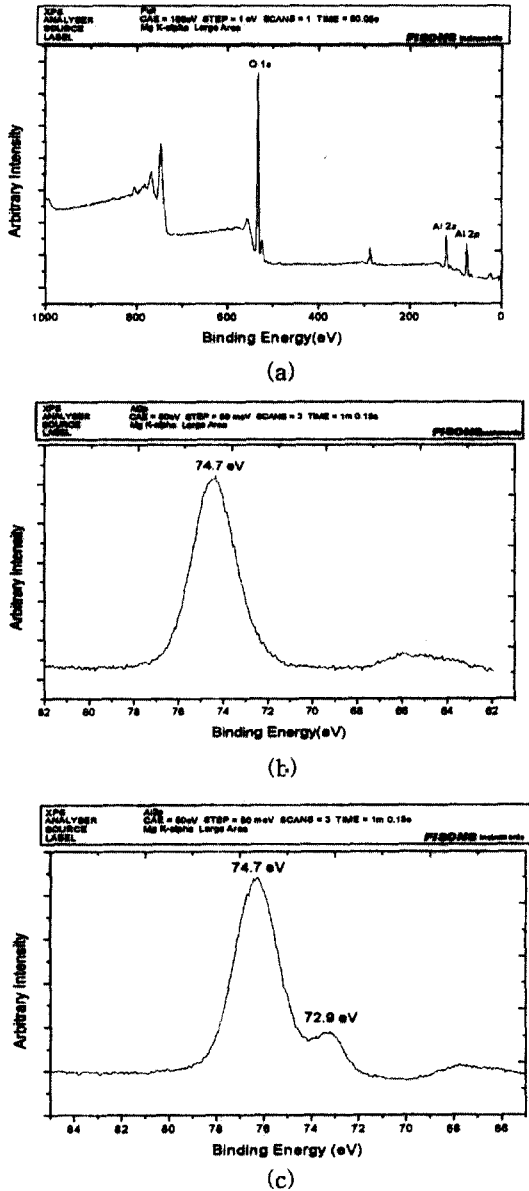
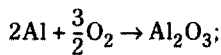


Fig. 2. XPS analysis of composition of the deposited Al₂O₃ for (a) full range, (b) Al₂O₃, and (c) Al₂O₃ with Al



$$\Delta F = -429,000 \text{ cal/mole at } 298 \text{ K} \quad (2)$$

Fig. 3 (a)~(d)는 전기화학적 부식법(ECM)과 활성화 반응 증발법(ARE)을 이용하여 제조한 Al₂O₃층의 비교를 위해 나타난 2차원 및 3차원 그래픽 image이다.

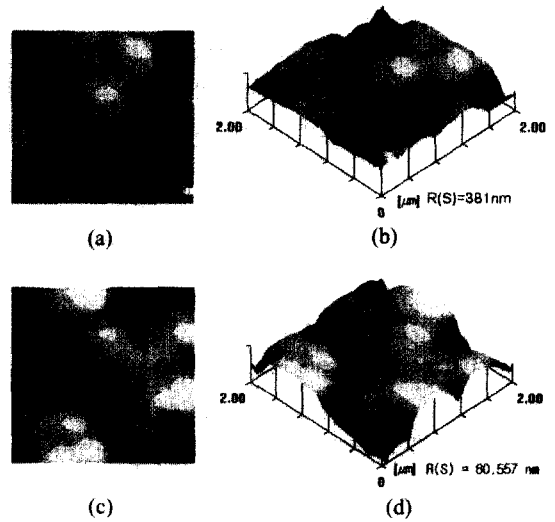


Fig. 3. AFM surface morphologies of Al₂O₃ films by electrochemical method (a, c) and ARE method (b, d).

Al₂O₃를 증착하기 전의 부식막(ECM)과 증착후(ARE)의 표면을 비교해 볼 때 grain size가 약 0.7 μm정도로 서로 비슷한 것으로 보아 Al₂O₃가 표면에 균일하게 증착되었다는 것을 나타낸다. Fig. 4에서는 각각의 증착된 단면을 절단한 roughness를 보여주는데 X축은 증착길이를 나타내고 Y축은 증착된 높이를 보여줍니다. 증착 후 358 nm에서 75 nm로 작아진 것으로 보아 ECM 공정후 형성된 깊이 패인 부식 구멍(etching pit)에 증착이 많이 되어 표면 균질화가 이루어진 것으로 판단된다.

Table 1은 Ar과 O₂의 양을 residual gas analyzer (RGA)로 조절하여 Al₂O₃가 형성되는 조건을 Ar:O₂의 분압비 함수로서 나타낸 결과이다. 이때 작업압력은 4 × 10⁻⁵ torr이었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 Ar:O₂ 분압비가 1:6 ~1:12일 때 Al₂O₃가 형성되는 반면, 그 이하나 이상의 경우 그렇지 못함을 알 수 있다. 이것은 Ar의 비율이 작으면 이온화된 O₂ 이온들의 재결합을 방해하지 못하고 Ar의 비율이 크면 O₂가 부족하거나 Ar이 Al과 O₂의 결합을 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 증착 중 기체분석기인 RGA에 검출된 O₂의 거동을 나타낸 결과로서 증착 전 10⁻⁵ torr 영역의 분압으로 유지되던 O₂가 증착 시점인 10분부터 10⁻⁶ torr 영역으로 떨어지는 것으로 보아 주입된 O₂가 증발하는

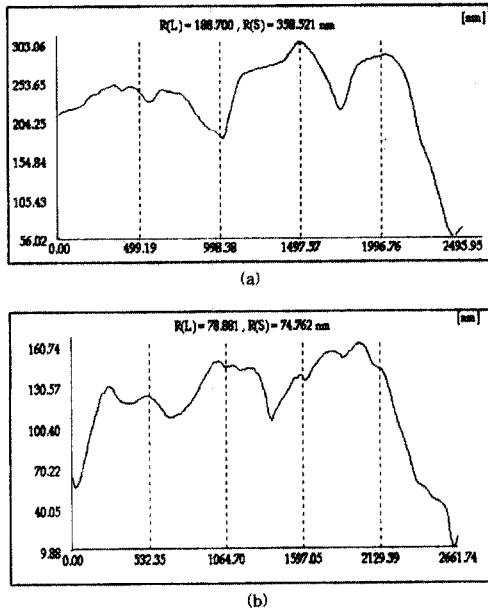


Fig. 4. Comparison of surface roughness. (a) Electro-chemical method (b) ARE method.

Table 1. Conditions of Al₂O₃ forming (working pressure: 4 × 10⁻⁵ torr)

Ar : O ₂	Al ₂ O ₃ (XPS)	Ar : O ₂	Al ₂ O ₃ (XPS)
1 : 5	×	1 : 12	○
1 : 6	○	1 : 13	×
1 : 7	○	1 : 14	×
1 : 8	○	1 : 15	×
1 : 9	○	1 : 16	×
1 : 10	○	1 : 22	×
1 : 11	○	1 : 24	×

Al 입자와 활발히 결합하여 없어지는 즉 Al₂O₃를 형성하는 것을 보여주고 있다. 즉, 증착에 따른 반응물 및 생성물의 변화를 반응기체의 분압 변화로 알 수 있다.

본 연구에서 제작된 Al₂O₃박의 유전 용량은 약 24.4 μF/cm²이었고 내전압은 52V 이었다. 본 연구에서 사용된 부식박은 저전압박으로서 전기·화학적인 방식으로 Al₂O₃를 형성시켰을 경우 유전용량 및 내전압은 각각 48μF/cm² 와 100 V정도가 되었다. 이처럼 유전 용량과 내전압이 1/2로 감소된 것은, 전기·화학적인 방식에서는 고온으로 열처리 과정 중에 Al₂O₃가 γ-Al₂O₃로 결정화하기 때문이라 할 수 있다. 따라서 substrate를

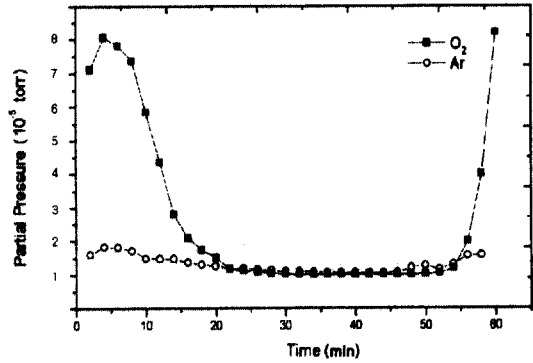


Fig. 5. RGA analysis of partial pressure.

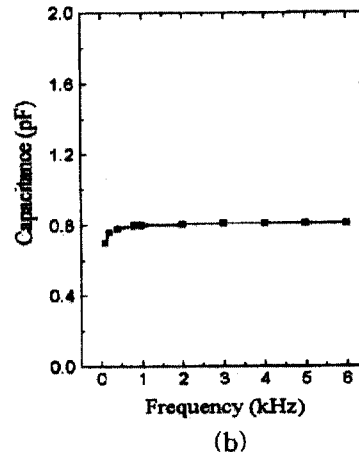
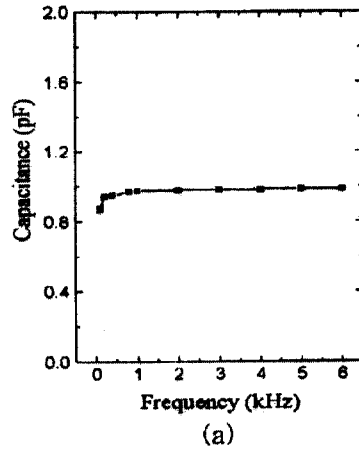


Fig. 6. Frequency dependence of capacitance of Al₂O₃ film. (a) Electro-chemical method (b) ARE method.

가열함으로써 Al₂O₃의 phase를 안정된 결정으로 바꿀 수 있다. 실제로 기판 온도를 1500°C로 가열함으로써

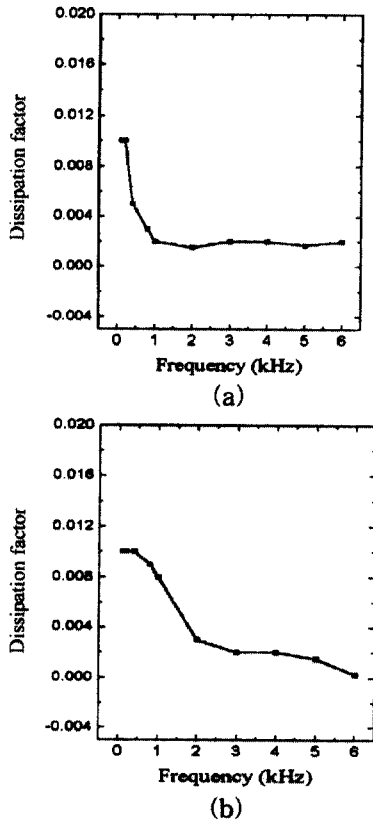


Fig. 7. Frequency dependence of dissipation factor of Al₂O₃ film. (a) Electro-chemical method (b) ARE method

가장 안정된 상태인 α -Al₂O₃가 나타난다는 보고가 있다 [3].

진동수 특성을 알아보기 위하여 측정한 결과 Fig. 6 과 같이 capacitance는 약 0.2 pF정도 작지만 주파수가 증가함에 따라 안정된 모습을 보이고 있다. capacitance가 작은 이유는 열처리를 하지 않았기 때문 으로서 열처리를 하면 보다 안정된 결정 구조로 변화하 므로 값이 증가할 것으로 예측 할 수 있다.

Fig. 7에서 보면 저주파 영역에서 손실율이 조금 큰 것으로 나타난다.

4. 결 론

다양한 금속 산화물을 Activated Reactive Evapora-

tion 방법에 의해 빠르고 용이하게 증착 할 수 있었다.

금속 산화물 중 Al₂O₃의 형성을 위해서는 Ar:O₂의 비율이 1:6~1:12이어야 Al의 산화가 이루어진다는 것 을 알 수 있었고, 챔버 내 다양한 장치(working pressure, evaporation source, plasma source, electrode, substrate bias)의 조건도 확인되었다. 실험에서 제작된 Al₂O₃ 필름은 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 성분분석결과 표면에 완전한 Al₂O₃의 증착이 이루어졌 다는 것을 알 수 있었고, atomic force microscopy (AFM)로 균일한 증착이 이루어졌음을 보았다. 유전 특 성은 각 진동수별로 측정하였고 내전압은 52 V, 유전 용량은 24.4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 측정되었으며 유전 용량, 내전 압, 주파수 특성에서 전기·화학적인 방식으로 생산되는 Al₂O₃ 필름과 비교해 볼 때 조금 떨어졌지만 열처리 등으로 개선될 수 있는 것으로 판단되며 진공 상태에서 Al과 O₂만의 반응으로 만들어 졌으므로 오염 물질이 전 혀 없었다. 이러한 방법이 커패시터 재료에 적용될 수 있음을 알았고, 깨끗하고 우수한 Al₂O₃박막이 형성되었 다.

참고문헌

- O. Zywitzki, G. Hoetzsch, *Surface and Coatings Technology*, **76**, (1995) 754.
- K. Zdunek, J. Mizera, P. Wiecek, W. Gebicki, M. Mozdzonek, *Thin Solid Films*, **343** (1999) 324.
- H. K. Pulker, W. Haag, M. Buhles, E. Moll, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985) 2700.
- P. J. Martin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5** (1987) 2158.
- S. Scaggtone, G. Emilian, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985) 2702.
- Kazuyuki Toki, Kazutoshi Kusakabe, *Thin Solid Films*, **281** (1996) 401.
- R. F. Bunshah, A. C. Raghuram, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (1972).
- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, p. 5, Perkin Elmer Corporation.
- T. Thundat, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, D. P. Allison, R. J. Warmack, *Surface Science Letters*, **L863** (1993) 293.
- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, p. 50, Perkin Elmer Corporation.